

WATER-RESISTANT ADHESIVE

Publication number: JP56127675 (A)

Also published as:

Publication date: 1981-10-06

 JP59050271 (B)Inventor(s): YAMADA TADAKAZU; TANAKA KATSUAKI; HASE YUKIMASA;
TAMURA YASUO + JP1274466 (C)Applicant(s): HOHNEN OIL, SUGIYAMA SANGYO KAGAKU KENK, YUTAKA
HORUMARIN KOGYO KK +

Classification:

- International: C08L61/00; C08L61/20; C08L61/24; C08L89/00; C09J161/00;
C09J189/00; C08L61/00; C08L89/00; C09J161/00; C09J189/00;
(IPC1-7): C08L61/24; C09J3/16

- European:

Application number: JP19800031035 19800312

Priority number(s): JP19800031035 19800312

Abstract of JP 56127675 (A)

PURPOSE. To prepare a low-cost adhesive having excellent water resistance and suitable for the bonding of wood, inorganic formed articles, etc., by compounding, as main components, a ketone-modified urea resin liquid, a powdery material composed mainly of proteins insoluble in water at normal temperature, an alkali or alkaline earth metal oxide or hydroxide, etc.; **CONSTITUTION.** The objective adhesive is prepared by compounding (A) 100pts.wt. of a ketone-modified urea resin liquid (e.g. a reaction product of a urea resin precondensate having a urea/formaldehyde molar ratio of 1/(1.5-12) with 0.3-3mol, based on 1mol of the urea, of ketone) with (b) pref. 5-200pts.wt. of a powdery material composed mainly of proteins insoluble in water at normal temperature (e.g. soybean flour defatted at high temperature, rapeseed cake powder defatted at high temperature, etc.), and (C) pref. 0.5-50pts.wt. of one or more compounds selected from alkali or alkaline earth metal oxide, hydroxide or basic salts (pref. oxide or hydroxide of magnesium, calcium, etc.).

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

⑨ 日本国特許序 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56—127675

⑫ Int. Cl.³
C 09 J 3/16
C 08 L 61/24

識別記号

序内整理番号
7016—4 J
7455—4 J

⑬ 公開 昭和56年(1981)10月6日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 耐水性接着剤

⑮ 特願 昭55—31035

⑯ 出願 昭55(1980)3月12日

⑰ 発明者 山田忠和
横浜市戸塚区影取町9

⑲ 発明者 田中克明
神奈川県中郡大磯町大磯2425の
4

⑳ 発明者 長谷行正
横浜市戸塚区影取町9

㉑ 発明者 田村靖夫

横浜市戸塚区飯島町2632の5

㉒ 出願人 財團法人杉山産業化学研究所
横浜市戸塚区影取町11

㉓ 出願人 豊年製油株式会社
東京都千代田区大手町1の2の
3

㉔ 出願人 豊ホルマリン工業株式会社
東京都千代田区大手町1の2の
3

明細書

1. 発明の名称

耐水性接着剤

2. 特許請求の範囲

(1) (i) ケトン変性ユリア樹脂、(ii) 高温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物、および(iii) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物あるいは炭酸性塩を主体として成る耐水性接着剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルカリ性下で硬化する新規な接着剤収容物に関するもので、その目的とするところは、木材や無機質成形物等の接着に対する耐水性に優れた安価な接着剤を提供することにある。

今までユリア樹脂はアラステックスの中で最も安価な樹脂であり、そのために合板やパーティクルボードの接着剤等に大量に使用されている。

ユリア樹脂は、一般に、アルカリ性下で付加反応させ、次いで酸性下で総合反応させている。

今まで、ユリア樹脂を硬化させる際には、酸性の硬化剤を使用し、pH 3～6の酸性にして硬化せしめる。

ユリア樹脂を用いて木材を接着した場合、優れた接着強度が得られるが、耐水接着性能や耐久接着性能は十分

と言えない。

そのため、高強度の耐水性や耐久性が必要な場合はメラミン等を共結合させている。

しかし、メラミンは尿素に比べて価格が高いため、メラミンを共結合した樹脂液も高価となる。

ユリア樹脂の耐水性や耐久性が不十分な理由は、樹脂を硬化させたときに使用した液が接着層に残存してメラミン結合の分解反応触媒として作用するためであり、それゆえ接着層に残存する液を除去するとユリア樹脂樹脂で接着したものでも優れた耐水性と耐久性を示すようになる。

今まで、ユリア樹脂をアルカリ性下で硬化させようすれば優れた耐水接着性能と耐久接着性能を有する安価な木材用接着剤が得られるばかりか、そのほとんどがアルカリ性を呈し、かつ、強アルカリ性の無機質成形物等の接着剤としても有効に利用できるようになら。

このような観点から、本発明者はアルカリ性で硬化するアミノ樹脂の研究を進めてきた。

そして、先に、アミノ化合物1モルに対し、ホルムアルデヒド1.5～12モル、ケトン0.5～5モルを共結合せしめることによりアルカリ性で硬化する硬性アミノ樹脂液を製造し、特許出願した。(特願昭54-88792号)

本発明は、この先駆発明におけるアルカリ硬化型変性アミノ樹脂液の接着性能をさらに改善したものである。

すなわち、本発明は、(i)尿素、ホルムアルデヒドおよ

びケトンを主成分とし、アルカリ性下で硬化する変性ニリア樹脂液に、(2)常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物を加え、さらに(3)アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物、水酸化物もしくは堿基性塩の1種もしくは2種以上の混合物を加えて成る耐水性接着剤である。

本発明に使用されるケトン変性ニリア樹脂液は、例えば、尿素1モルに対してホルムアルデヒドを1.5～1.2モルの割合で混合し、公知の方法により加熱縮合して得たニリア樹脂の初期縮合物に、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサン等のごときケトンの1種もしくは2種以上を尿素1モル当たり0.3～0.5モルの割合で添加し、温度50～90°C、pH 8.5～12のアルカリ性下で共縮合せしめる方法によつて製造されるものである。

また、すめ、尿素とホルムアルデヒド、ならびにケトンとホルムアルデヒドを別々に加熱縮合しておき、これらの初期縮合物を常温または加温下で混合し、アルカリ性下で硬化せしめるようにしたケトン変性ニリア樹脂液も使用される。

さらに、必要に応じて、前記変性ニリア樹脂液の製造時に少量のナオ尿素、エチレン尿素、メクミン、アセトグアナミン、フェノール、レゾルシノール等の1種もしくは2種以上を添加しても本発明の効果は得られ、また、酚、デキストリン、アタビアガム、アルギン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダ、ポリアクリル酸アミド、カルボ

キシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、メチルセルロース等の1種もしくは2種以上を少量添加してもよい。

本発明における最大の特徴は、このケトン変性ニリア樹脂液に常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物を加えることである。

常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物とは、常温水に溶解したとき短時間のうちに可逆化して著しい増粘を示すことがない蛋白質系の粉状物質のことであつて、例えば、通常、増量剤として使用することのない高湯味噌大豆粉、高湯脱脂ナタネ油粉、コーングルテン粉末、乾燥血粉、ミルクカゼイン、藻類蛋白質、液体蛋白質のごとき水に不溶な蛋白質もしくは該蛋白質を主成分とする粉状物があげられる。

通常の接着剤には、増量剤として、高湯味噌大豆粉、卵白、血液アルブミン等、常温水に容易に溶解する蛋白質を主成分とする粉状物が使用されている。

しかしながら、ケトン変性ニリア樹脂液は、これら通常使用されている常温水に可溶な蛋白質系粉状物を添加すると、さらにアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物、水酸化物もしくは堿基性塩を添加したときに、瞬間的に増粘し、混合液がゲル化してしまう。

しかるに、本発明のごとく、通常増量剤として使用することのない常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物を添加すると、アルカリ金属またはアルカリ土類金属

の塩化物、水酸化物もしくは堿基性塩を添加しても急激な増粘は認められず、ゆるやかに増粘して粘弹性に富む接着剤が得られる。

また、常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物は比較的安価なものが多いため、被接着のコストを引き下げるという経済的效果を有するばかりか、ケトン変性ニリア樹脂液が被接着液へ溶解してしまることを防止するので接着性的の向上、並びに耐水接着性能の向上に著しい効果を示す。

本発明に使用されるアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物、水酸化物もしくは堿基性塩とは、リチウム、カリウム、ナトリウム等のごときアルカリ金属もしくはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のごときアルカリ土類金属の塩化物、水酸化物、炭酸塩、重碳酸塩、ケイ酸塩、ホウ酸塩、アルミニウム塩、硫酸塩等の1種もしくは2種以上の混合物であつて、これらアルカリ性を示す金属性化合物はケトン変性ニリア樹脂の硬化を促進する作用を有する。

これらのアルカリ性を示す金属性化合物のうち、特に、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属の塩化物、水酸化物は、添加した蛋白質と結合して接着剤の耐水性を増す作用を有するので本発明の効果を一層強化に發揮させる上で好ましい。

また、さらに、これらの金属性化合物に、鉄、アルミニウム、亜鉛、銅、タリウム、セリウム等のごとき多価金

屬の塩化物、水酸化物、もしくは矽酸塩、磷酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩等の塩類を併用、添加しても本発明の効果は変わらない。

本発明の接着剤は、(1)ケトン変性ニリア樹脂液、(2)常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物、(3)アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物、水酸化物もしくは堿基性塩の1種または2種以上の混合物の3成分を必須成分とするものであつて、その配合割合はケトン変性ニリア樹脂液100重量部に対して、常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物5～200重量部、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物、水酸化物もしくは堿基性塩0.5～50重量部とするのが好ましい。

この際、常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物の配合量が200重量部以上になると、耐水接着性能が低下するし、また、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩化物、水酸化物もしくは堿基性塩の配合量が50重量部以上になると接着剤の可使用時間が著しく短かくなつて実用上問題を来たす。

本発明の接着剤は、使用に際して小麦粉、大麦粉、米粉、コーンスター、タピオカ澱粉等のごとき澱粉を主体とする増量剤や、石膏、ケイ砂土、タレー、ゼオライト、タルタ、石綿等のごとき無機質充填剤、あるいはタルミク酸粉、ヤシ澱粉、木粉等のごとき有機質充填剤を添加しても本発明の効果には影響がない。

さらば、体液ビニル樹脂、エチレン酢酸共聚合樹脂、ア

クリル酸エステル樹脂等のごとき熱可塑性樹脂エマルジョンや、SBR、NBR、TR、CR等のごとき合成ゴムラテックスを添加しても変化しない。

本発明の耐水性接着剤は、合板、单板構造材、集成材、パーティクルボード、ハードボード、木質パネル等のごとき木質材料の接着に好適なばかりでなく、石版スレート板、ケイ酸カルシウム板、炭酸マグネシウム板、岩綿板、アルブセメント板、石膏ボード、木毛セメント板、瓦版コンクリート板、ガラス繊維等のごとき無機質成形物の接着にも使用でき、東洋水銀液にも強力に対応する優れた耐水接着性能を有す。

次に本発明の実験例をあげる。

実験例1

アセトン 116g、パラホルム(ホルムアルデヒド含有量 81%) 148g、37%ホルマリン 162gを容積 1L の四クロラスコにとり、攪拌しながら 2%苛性ソーダ水溶液を少しづつ滴下し、反応液の pH を 8.4 ~ 9.6 (す、B 試験紙) の範囲内に調整した。

温湯を 70℃に加熱して保って攪拌を続け、2%苛性ソーダ水溶液を加えて pH を 8.4 ~ 9.6 の範囲内に保ちながら 2 時間反応を続けた。

その後、冷却して得たアセトン溶液初期結合物と市販のユリア樹脂液(亜半製油社製、リレ-002)とを 1 対 1 (重量比率) の割合で常温にて均一に混合した。このようにして得たアセトン変性ユリア樹脂液 100 部

に対して、(1)常温水に溶解する血清アルブミン、低溫脱脂大豆粉等の蛋白質を主成分とする粉末、あるいは常温水に不溶な高溫脱脂大豆粉、高溫脱脂ナタネ粕粉等の蛋白質を主成分とする粉末を 10 部、(2)消石灰粉 10 部、(3)水 5 部をそれぞれ加えて糊液を調製した。これらの糊液を常温で放置したときの状態の変化を観察した。

また、これらの糊液を厚さ 2.0mm、含水率 7 ~ 8% のラワン单板の表面にそれぞれ 150g/部の割合で塗付し、同じ厚さのラワン单板を織維方向が互いに直交するように重ね合わせ、10kg/cm の圧力で 15 分間加压した後、温度 120℃、圧力 10kg/cm で 2.5 分間加熱、加压して合板を製造した。

得られた合板の接着引張り強さを JIS 規格の合板試験法に準じて測定した。

以上の諸試験結果をまとめて次表に示す。

		対 照		本 説 明	
蛋白質系粉末の種類		血清アルブミン	低溫脱脂大豆粉	高溫脱脂大豆粉	高溫脱脂ナタネ粕粉
糊液の状態変化		5 分でタル化	5 分でゲル化	2 時間放置してやや増粘	2 時間放置してやや増粘
平均 接 着 強 さ	常 照	—	—	1.27 (100)	1.31 (100)
	柔軟くり返し	—	—	1.02 (7)	1.05 (12)

(注)、接着力、単位 (kg/cm)、カッコ内は不破率(%)

以上の結果から、本発明の耐水性接着剤は、常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物の使用を必須条件とするものであり、従来から増量剤として通常使用されている常温水に可溶な蛋白質系粉状物を使用した場合は結合能がグレード化してしまうため接着剤として適さないことがわかる。

実験例2

ケトン溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等を用い、ケトンとホルムアルデヒドの反応モル比を 1 対 3 の比率に固定し、実験例 1 に示した方法に依りアセトン・ホルムアルデヒド、メチルエチルケトン・ホルムアルデヒド、シクロヘキサン・ホルムアルデヒド樹脂初期結合物の糊液を得た。これらの初期結合物溶液を、各々、市販のユリア樹脂液(亜半製油社製、リレ-002)と 1 対 1 (重量比率) の割合で混合し、80℃で 30 分間攪拌して共結合反応を行った。

このようにして得た各ケトン変性ユリア樹脂液 100 部に対して、常温水に不溶なコーングルテン粉末 10 部、小麦粉 5 部、水 10 部、25%苛性ソーダ水溶液 5 部、尿素マグネシウム 10 部をそれぞれ加えて糊液を調製した。

これらの糊液を厚さ 2.0mm、含水率 7 ~ 8% のラワン

单板の表面にそれぞれ 150g/部の割合で塗付し、同じ厚さのラワン单板を織維方向が互いに直交するように重ね合わせ、10kg/cm の圧力で 15 分間加压した後、温度 120℃、圧力 10kg/cm で 2.5 分間加熱、加压して合板を製造した。

得られた合板の接着引張り強さを JIS 規格の合板試験法に準じて測定した結果を次表に示す。

なお、対照として、上記の方法によって得たアセトン変性ユリア樹脂液 100 部に対して、コーングルテン粉末を加えることなく、小麦粉 15 部、水 10 部、25%苛性ソーダ水溶液 5 部、尿素マグネシウム 10 部を加えて調製した糊液を用いた場合の接着引張り強さの測定結果を同時に示した。

		本 発 明		対 照	
ケトン変性ユリア 樹脂液の種類		アセトン変性ユリア樹脂 ケトン変性ユリア樹脂 糊液	メチルエチルケトン変性 シクロヘキサン変性ユリア 樹脂糊液	アセトン変性 ユリア樹脂糊液	コーングルテン 小麦粉糊液
平均 接 着 強 さ	常 照	1.4 (100)	1.35 (100)	1.32 (100)	1.01 (18)
	柔軟くり 返し	1.6 (25)	1.04 (13)	1.01 (7)	0.7 (8)

(注)、接着力、単位 (kg/cm)、カッコ内は不破率(%)

以上の結果から、本発明の耐水性接着剤は、常温水に不溶な蛋白質を主成分とする粉状物を加えないケトン

柔軟ニリア樹脂接着剤に比べて接着強さが一倍と優れ
ており、接着性能を大幅に改善し得たことがわかる。

出願人：財団法人 杉山基美化学研究所
豊年製油株式会社
ホルマリン工業株式会社